

21-1

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭52-90307

⑪Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 13/26

識別記号

⑫日本分類  
116 A 42

庁内整理番号  
7265-27

⑬公開 昭和52年(1977)7月29日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 34 頁)

⑭静電印刷マスター用熱現像性感光材料

⑮特 願 昭51-7733

⑯出 願 昭51(1976)1月26日

⑰発 明 者 小林肇  
三鷹市井の頭2-23-14  
同 矢野泰弘

⑱発 明 者 遠藤一郎  
東京都目黒区八雲2-22-17  
横浜市旭区二俣川1-69-2-905  
⑲出 願 人 キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3-30-2  
⑳代 理 人 弁理士 丸島優一

明 細 書

1 発明の名称

静電印刷マスター用熱現像性感光材料

2 特許請求の範囲

1) 静電荷を保持するに充分な電気抵抗を有する絶縁性媒体中に有機銀塩及びヘロゲン化合物を含有させた事を特徴とする静電印刷マスター用熱現像性感光材料

2) 特許請求の範囲第1項に於いて開色剤を含む事を特徴とする静電印刷マスター用熱現像性感光材料

3) 特許請求の範囲第1項に於いて還元剤を含む事を特徴とする静電印刷マスター用熱現像性感光材料

4) 特許請求の範囲第1項に於いて安定化剤を含む事を特徴とする静電印刷マスター用熱現像性感光材料

発 明

5) 特許請求の範囲第1項に於いて開色剤を含む事を特徴とする静電印刷マスター用熱現像性感光材料

3 発明の詳細な説明

本発明は静電印刷マスター用熱現像性感光材料に関するものであり、更に詳細には、改良された有機銀塩を含有する静電印刷マスター用熱現像性感光材料に関するものである。

従来から印刷方法としては、非常に多くの方法が利用されている。その中で静電印刷は特異な印刷分野を成している。通常の印刷技術は、印刷マスター表面に形成されている凹凸面、或いは、溶剤親和性の差に従って、インキを印刷マスター面に選択的に附着させて、これに紙を圧着させるとに基いている。これに対し、静電印刷では、機

機械的（または物理的）にインキを印刷マスターに附着させるのとは異なり、静電的にインキ（トナー）を附着させて、これを紙に転写することに基づいている。又、印刷特性については、通常の印刷方法ではインキが印刷マスターに比較的安定した状態で附着している為、高速度、多数枚印刷が可能であるが、他方に於いて、インキによる必要部位以外への汚染が指摘される。これに対して、静電印刷では、トナーの静電的附着ということから、トナーの附着状態の安定性が十分でなく、十分な印刷条件が必要とされる高速度印刷は十分な性能を備えていないが、所謂、インキを使用しないことから汚染の問題は殆んど生じない。この様に、従来技術から見た静電印刷は、クリーン印刷としてその利用が期待されている。にも拘らず、今日までその利用が十分図られていない。その理

由は、鮮明な印刷物を提供することについて、或いは、多数枚の印刷物を提供することに関して通常の印刷方法に及ばない為であると云える。例えば、従来の静電印刷マスターの主なもの、導電性支持体上に、絶縁性画像を形成した構成、又は、絶縁性支持体上に導電性画像を形成した構成にあり、この画像は絶縁性又は導電性ラッカーを画像状に支持体上附着させるか、或いは、感光性ラッカーを支持体上に塗布し、次いでこれに画像露光した後、未露光部または露光部を選択的にエッチング除去すること等によつて形成される。この様な構成にある静電印刷マスターは、最も普通の静電印刷プロセス（例えば、画像部が絶縁性であるマスターでは、画像部に選択的に電荷を保持させて静電像を形成するための帯電処理、帯電荷と反対極性に帯電されたトナーによる現像処理及びトナー

顯昭49-86384号明細書に於いて、従来の静電印刷マスターの欠点を解決する、新規な構成の静電印刷マスターを提案した。斯かる静電印刷マスターは静電荷を保持するに充分な電気抵抗を有する絶縁性媒体中に保持された画像を主体として成る層を有するものである事から、画像が凹凸によつて形成されてなく表面が平滑であるので、従つて、印刷時等に於ける機械的摩擦によつて画像が損傷を受ける事が殆んどなく、耐久性に優れている事、画像自体の高解像性、連続階調性等に因る解像力の優秀性、光学密度を任意の連続階調に従つて変える事が出来る等の優れた点を該多利し、印刷分野のみならず多数枚高速複写の分野に於いて多大なる期待が寄せられ、その実用化の早急が望まれているところである。通常、前述の画像を主体として成る層を有する静電印刷マスターは解

これ等に対して、本出願人は先の出願である特

塩感光材料に顕像露光して現像する事で得られるものであり、その中で所望像を乾式処置で形成出来る事から有機銀塩、有機銀塩に対して少量のハロゲン化物、絶縁性媒体及び必要に応じて還元剤を含む感光材料の採用は、その画像作成の簡易性の点から有効なものである。

この様な感光材料は所謂熱現像性感光材料と称されるもので、例えば、特公昭43-4924号公報、特公昭46-7782号公報、特公昭47-11113号公報に記載されているし、又、従来から市販もされているものもある。

而して、これ等の熱現像性感光材料は、何れも最終的な可視画像を直接熱現像性感光材料に得るので、所謂複写用の熱現像性感光材料であり、本出願人が先に提案した特開昭49-86384号に記載されている静電印刷マスター形成用としては実

静電コントラストが高い事、残電電位が低い事、最終的に得られる例えばトナー画像性(シャープネス)及び耐刷性、耐電氣的疲労性に優れている事、機械的強度が充分である事等の諸性能条件が要求され、更にこれ等の条件に加えて静電印刷マスターの形成が簡便且つ容易に、短時間で成され得る事、熱現像性感光材料の製造そのものが簡易に成される事、低コストであり輸送運搬に特別の処置の必要が無く流通性に優れている事等の条件が要求されるものであつて、本発明は上述の諸条件を満足する極めて商業的価値の高い優れた特性を有する静電印刷マスター用熱現像性感光材料を提供する事を主たる目的とするものである。

本発明の静電印刷マスター用熱現像性感光材料は静電荷を保持するに充分な電気抵抗を有する絶縁性媒体中に有機銀塩(a)及びハロゲン化物(b)を含

用性の点からそのまゝでは全く使用出来ないものであつて、従つて本出願人は先の特開昭49-86384号に於いて静電印刷マスター用熱現像性感光材料として、静電印刷マスターとしての特性を有し、実用性、商業性に富む様改良改善を図つたものである。

本発明は、所かる熱現像性感光材料を静電印刷マスター形成用の感光材料として改めて多方面から充分検討した結果、更に改良改善すべき点のある事を見出し、その点を鑑みて鋭意研究する事により技術的にも商業的にも静電印刷マスターとしての諸条件を充分満足する静電印刷マスターの得られる熱現像性感光材料の開発に成功したものである。

即ち、静電印刷マスターとしては、非銀像部に於ける受容電位が高い事、静電荷保持性が良い事、

有させたる事を特徴とするものである。

本発明の熱現像性感光材料は、通常、前述の構成々分の中、有機銀塩(a)、ハロゲン化物(b)を絶縁性媒体である結着剤中に混合分散させて適当な支持体上に塗布して有機銀塩層を形成し、次いで還元剤(c)を適当な溶剤を用いて即座セルロース等の樹脂と混合して前記有機銀塩層表面に塗布して還元剤層を設けることにより得られるものである。

又、前記構成々分の中、還元剤(c)は有機銀塩層中に含有させても、更には有機銀塩層に含有させ更に該層表面に前述の様に塗布して設けても差支えないものである。

又、別には前記構成々分を各単独で各層に分離させて設けても良く、或いは、還元剤(c)は、有機銀塩層に画像露光した後、該層表面に塗布し熱現像する様に構成しても良いものである。

本発明に於いて好ましく使用される有機銀塩(a)としては、下記に示される如き、有機銀、メルカプト化合物、イミノ化合物等の銀塩及び有機銀錯塩が挙げられる。

## (1) 有機銀の銀塩

### (a) 脂肪族銀塩

酢酸銀、プロピオン酸銀、酪酸銀、古草酸銀、カプロン酸銀、エナント酸銀、カプリン酸銀、ペラルゴン酸銀、カプリン酸銀、ウンデシル酸銀、ラウリン酸銀、トリデシル酸銀、ミリスチン酸銀、ペンタデシル<sup>15</sup>酸銀、パルミチン酸銀、ヘプタデシル酸銀、ステアリン酸銀、ノナデカン酸銀、アラキン酸銀、ベヘン酸銀、リグノセリン酸銀、セロテン酸銀、ヘプタコ酸銀、モンタン酸銀、ノリシン酸銀、ラタセル酸銀、アグリル酸銀、クロトン酸銀、

タウリン酸銀、 $\beta$ -トルエンスルフィン酸銀、 $\beta$ -アセトアミノベンゼンスルフィン酸銀、ジエチルジチオカルバミン酸銀

## (2) メルカプト化合物

2-メルカプトベンゾキサゾール銀  
2-メルカプトベンゾイミダゾール銀  
2-メルカプトベンゾチアゾール銀

## (3) イミノ化合物

1,2,4-トリアゾール銀、ベンゾイミダゾール銀、ベンゾトリアゾール銀、5-ニトロベンゾイミダゾール銀、5-ニトロベンゾトリアゾール銀、8-スルホベンゾイミド銀

## (4) 銀錯塩を形成するもの

ジ-8-オキシキノリン銀、フタラジノン銀、等が挙げられる。

ヘロゲン化物(b)としては下記に例示されるもの

5-ヘキセン酸銀、2-オクタテン酸銀、オレイン酸銀、4-テトラデセン酸銀、13-ドコセン酸銀、ステアロール酸銀、ベヘノール酸銀、9-ウンデシン酸銀等を例とする脂肪族銀塩。

## (b) その他の有機銀錯塩

アラキッド酸銀、ヒドロキシステアリン酸銀、安息香酸銀、4- $\alpha$ -オクタデシルオキシジフェニル-4-カルボン酸銀、 $\alpha$ -アミノ安息香酸銀、 $\beta$ -ニトロ安息香酸銀、 $\beta$ -フェニル安息香酸銀、アセトアミド安息香酸銀、フタル酸銀、サリチル酸銀、シュウ酸銀、ピコリン酸銀、キノリン酸銀、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジチオジプロピオン酸銀、 $\beta$ ,  $\beta'$ -ジチオジプロピオン酸銀、チオ安息香酸銀、 $\beta$ -トルエンスルホン酸銀、ドデシルベンゼンスルホン酸銀、

が代表的である。

## (1) 無機ヘロゲン化物

無機ヘロゲン化物としては一般式  $MX_n$  で表わされるものが好適なものである。式中Xはヘロゲン(Cl, Br, I)を示し、Mは水素、アンモニウム、金属(例えばカリウム、ナトリウム、リチウム、カルシウム、ストロンチウム、カドミウム、クロム、ルビジウム、銅、ニッケル、マグネシウム、亜鉛、鉛、白金、パラジウム、ビスマス、タリウム、ルチニウム、ガリウム、インジウム、ロジウム、ペリウム、コバルト、水銀、バリウム、銀、セシウム、ランタン、イリジウム、アルミニウムなどを)を示し、nは水素およびアンモニウムの場合は1であり、Mが金属の場合はその原子価を示す。

更に塩臭化銀、塩臭化銀、臭化銀、塩炭

化銀も好適に採用される。

## (2) 含ハロゲン有機化合物

四塩化炭素、クロロホルム、トリクロルエチレン、塩化トリフェニルメチル、臭化トリフェニルメチル、ヨードホルム、ブromoホルム、セチルエチルジメチルアンモニウムブロマイド等である。

これ等のハロゲン化合物(1)の作用の機構としては未だ充分正確に説明され得るものではないが、上記に列挙したハロゲン化合物(1)の中ハロゲン化銀に關しては、露光作用により遊離銀を生成し該遊離銀が現像の潜現像核となつて有機銀塩からの銀の遊離を促し銀像が形成されるものである。ハロゲン化銀以外のハロゲン化合物(1)に就ては、有機銀塩と反応してハロゲン化銀を生じさせるものであり、そのハロゲン化銀から前述の様に遊離銀が生成さ

れ、それが現像核となつて銀像が形成されるものである。

前述のハロゲン化合物(1)は単独若しくは二種以上併用して使用しても差支えないものである。ハロゲン化合物(1)の添加量は通常有機銀塩1 mol に対して1 mol 以下、好適には $10^{-1}$  mol 以下、最適には $10^{-2}$  mol 乃至 $10^{-3}$  mol が望ましいものである。

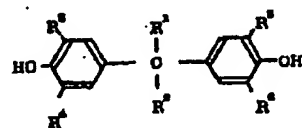
本発明に於いて使用される還元剤(2)として代表的なものは下記に示される。

ヘイドロキノン、メチルヘイドロキノン、クロロヘイドロキノン、ブromoヘイドロキノン、カテコール、ピロガロール、メチルヒドロキシナフタレン、アミノフェノール、2,2'-メチレンビス(6-*t*-ブチル-4-メチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、4,4'-ビス(6-*t*-ブチル-3-

-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-*t*-2-メチルフェノール)、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、フェニドン、メトール、2,2'-ヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジブromo-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、ビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタン、2,2'-メチレンビス-(6-*t*-ブチル-*p*-クレゾール)及び、これ等の混合物等が挙げられる。

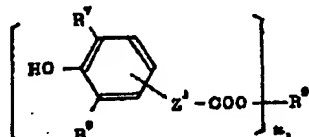
上記還元剤の外に、例えば特開昭46-6074号公報や特開昭47-35621号公報に記載されている如き2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル等のビス-*p*-ナフトールに代表されるビス-ナフトール還元剤、更には、熱現像する際の相対スピードを向上させ、最高濃度( $D_{max}$ )を増加させる

一方、最低濃度( $D_{min}$ )の増加を抑制し、又、露光寛容度を増加させる目的から、前記ビス-ナフトール還元剤と2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシアセトフェノン、2,4'-ジヒドロキシ-4-メチルベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシプロピオフェノン、2,4-ジヒドロキシナフエノンの如き1,3-ジヒドロキシベンゼン化合物の併用も有効であり、又、現像処理温度ヲチテュードの改善の点から、例えば特開昭49-46427号公報に記載されている如きスルホンアミドフェノール還元剤、特開昭50-56110号公報或いは特開昭50-116023号公報に記載されている一般式



(但し、 $R^1$  及び  $R^2$  は炭素数 1~9 のアルキル基を示し、 $R^1$  と  $R^2$  は結合して、例えばシクロヘプタン環、シクロヘキサン環等の環を形成しても良く、又、 $R^1$  は水素でも良い。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  は水素、炭素数 1~12 のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フエニル基を示す。)で示される化合物、特開昭 50-147711

号公報に記載されている一般式



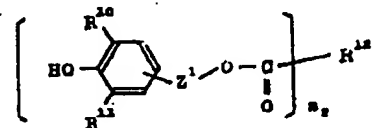
(但し、 $R^7$  は炭素数 1~20 のアルキル基、 $R^8$  は水素又は  $R^7$  と同一又は異なるアルキル基、 $Z^1$  は 30 個以下の炭素原子より成る 2 個の結合基を表す。 $R^9$  はアルコール残基又はフェノール残基、 $n_1$  はアルコール又はフェノールの価数を越えない自然数)

ある。

本発明に於いて使用される還元剤(c)の量は所望される静電印刷マスター用熱現像性感光材料の特性に応じて適宜決められるものであるが、有機銀塩 1 mol に対して、通常 5 mol 以下、望ましくは 1 mol 以下、最悪には 1 mol 乃至  $10^{-3}$  mol が望ましいものである。

本発明の静電印刷マスター用熱現像性感光材料に含有される構成成分としては前記の有機銀塩(a)、ヘロゲン化物(b)、還元剤(c)が基本的な構成成分であるが、更に静電印刷マスターを形成した場合の画像の色调を制御する為の調色剤(d)や特にマスターの長期保存の際の画像の安定性を附与する為の安定化剤(e)、マスター形成前に於ける熱現像性感光材料の保存の際の、所謂光による被り防止及びマスター形成後に於ける被りに依る画像の時間変

化を防ぐ為の耐光剤(f)、更には増感色素(g)、マスター形成時に於ける現像促進剤(h)等の成分が所望とされる静電印刷マスター用熱現像性感光材料の特性に応じて必要量添加されるものである。

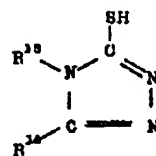


(但し、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $Z^1$  は前記  $R^7$ 、 $R^8$  と同様であり、 $R^{12}$  はカルボン酸残基、 $n_2$  はカルボン酸の価数を越えない自然数)で示されるオルト位に置換基が置換したフェノール置換体から誘導されたアルコールとモノ又はポリカルボン酸とのエステル化合物等が有効に使用される。

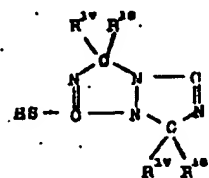
以上列挙した還元剤は、還元剤同志の影響を及ぼし合わない或いは他の構成成分に悪影響を及ぼさない範囲で任意に混合して使用しても良いもので

化の防止の為の耐光剤(f)、更には増感色素(g)、マスター形成時に於ける現像促進剤(h)等の成分が所望とされる静電印刷マスター用熱現像性感光材料の特性に応じて必要量添加されるものである。

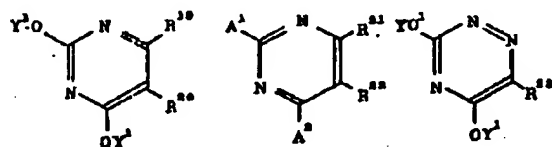
前記成分の中、調色剤(d)としては例えば特開昭 49-5019 号公報に記載されている一般式



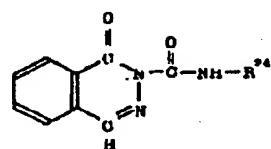
(但し、 $R^{13}$  は、水素、アルキル基、 $\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $R^{14}$  はアルキル基、 $\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $R^{15}$  は水素、アミノ基又は  $-\text{NH}-\text{O}-\text{R}^{16}$ 、 $R^{16}$  はアルキル基)で示される化合物、特開昭 49-5020 号公報に記載されている一般式



(但し、 $R^{17}$ ,  $R^{18}$  は水素、アルキル基、フェニル基)で示される化合物、特開昭50-114217号公報に記載されている一般式



(但し、 $A^1$ ,  $A^2$  は、アミノ基及び $-OY$ から選択される互いに異なる置換基を示す。 $Y^1$  は水素、アルカリ金属、銅、水銀、金の各イオンを示し、 $R^{20}$ ,  $R^{21}$  は水素、塩素、臭素、炭素等のヘロゲン、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキ



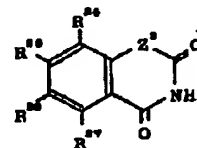
(但し、 $R^{23}$  はアルコキシ置換アルキル基、アルコキシカルボニル置換アルキルを含む基の置換アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アラール基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、複素環式基、脂肪族又は芳香族アシル基を示す)で示されるフタラジノン化合物、特開昭49-102529号公報に記載されているフタラジノンのシクロヘキシル置換イソシアネート誘導体、特開昭46-4077号公報に記載されている、2-ピラゾリン-5-オンと一般式



(但し、 $Z^4$  は複素環を形成するために必要な原子群、 $M_1$  は水素、ヒドロキシル、銅、水銀、カリウム、ナトリウム、リチウム又は金を表わす。)

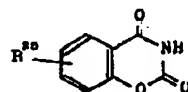
特開昭52-90307(7)

シ基、ベンジル基、アリル基、アシル基、フェニル基を示し、 $R^{24}$ ,  $R^{25}$ ,  $R^{26}$  は水素、塩素、臭素、炭素等のヘロゲン、炭素数1~4のアルキル基を示す。)で示される化合物、特開昭49-91215号公報に記載されている一般式

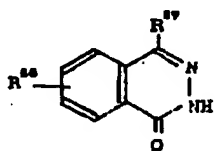


(但し、 $Z^5$  は $-O-$ 又は $-NOH_2-OH(OH_2)_2$ を示し、 $R^{27}$ ~ $R^{29}$  は水素、炭素数1~4のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メトキシ基、ヒドロキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアルキル基、塩素、臭素、又はベンゼン環を形成するために必要な原子群を示す。)で示される化合物、特開昭49-22928号公報に記載の一般式

で示される環式イミド及び/又はキナゾリンを含む導元剤、特開昭49-107727号公報に記載されている、フタル酸、ナフタル酸又はフタルアミン酸の少なくとも一種及びイミドゾールの混合物から成る導元剤、殊に有機銅塩としてラウリン酸銅、カプリン酸銅に対して有効である特開昭50-2524号公報に記載されている一般式



(但し、 $R^{30}$  は水素、ヒドロキシル基、ニトロ基、炭素数1~4のアルキル基、メトキシ基、フェニル基、アセトアミド基、塩素、臭素、炭素を示す)で示される化合物、特開昭50-67132号公報に記載されている一般式



(但し、 $R^{26}$ は塩素、臭素等のヘロゲン、炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシ基を示し、 $R^{27}$ は水素、塩素、臭素、炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、炭素数1～4のヘロゲンアルキル基又はヒドロキシアルキル基、アミノアルキル基、ジメチルアミノメチル基、ジメチルアミノエチル基、ベンジル基、フェネチル基、 $\alpha$ -メトキシベンジル基等のアルコキシアリアルアルキル基、ホルミル基で置換された炭素数1～4のアルキル基、ヘロゲンフェニル基、炭素数1～4のアルキル基

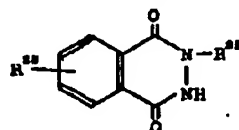
チル基、ベンゾイル基、メチル基を示す)で示される2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン等が有効に使用されるものである。

これ等の調色剤は互いに悪影響を与えない程度の範囲に於いて、又他の本発明の熱現像性感光材料の構成成分に好ましくない作用を与えない範囲に二種以上任意の割合で混合し、使用しても支障を来さないものである。

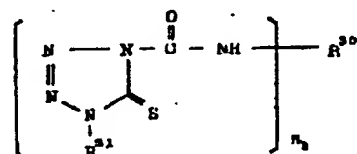
前記調色剤は、本発明に於ける添加量は所望とされる熱現像感光材料の性能に応じて適宜決められるものであるが有機銀塩(a)1molに対して通常は5mol以下が望ましく、好適には5乃至 $10^{-3}$ mol、最適には1乃至 $5 \times 10^{-3}$ molが望ましいものである。

安定化剤(c)としては例えば特開昭50-105129号公報に記載されている一般式

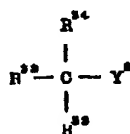
特開昭52-93307(8)で置換されたフェニル基、炭素数1～4のアルキル基で置換されたアミノ基を有するフェニル基、 $\beta$ -ナフチル基、2-(3-ピリジル)ピリダイン基、2-(2-ピリジル)ピリダイン基を示す)で示される化合物、特開昭50-67641号公報に記載されている一般式



(但し、 $R^{28}$ は水素、塩素、臭素、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基で置換されたアミノ基、炭素数1～18のチオアルコキシ基、炭素数1～4のアシルアミド基を示し、 $R^{29}$ は水素、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、2-(2-ピリジル)エチル基、2-(4-ピリジル)エ



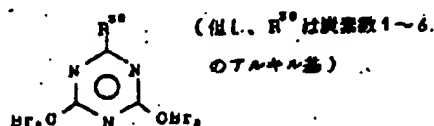
(但し、 $R^{30}$ は炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、 $R^{31}$ は炭素数6～12のアリール基、 $n$ は1又は2の整数を示す)で表わされる4-アリアル-1-カルバモイル-2-チアゾプリン-5-チオン、特開昭50-119624号公報に記載されている一般式



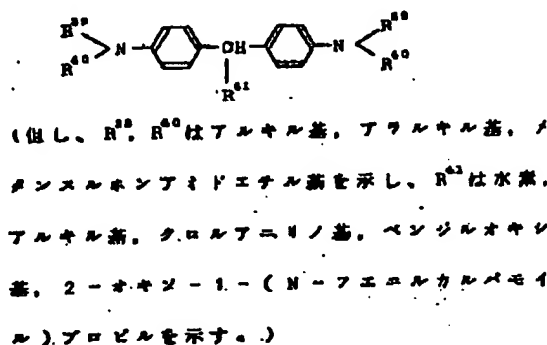
(但し、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ は水素、アルキル基、アリール基、ニトロ基、アルキルカルボキシ基、アリールカルボキシ基、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$ は水素、アルキル基、ア



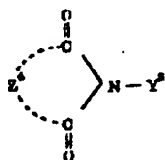
リール基、アミド基を示す)、 $R^{17}-SO_2-(R^{18}$ はアルキル基、アリール基を示す)を示し、 $Y^2$ はハロゲンを示す)で表わされる化合物、特開昭50-120828号公報に記載されている一般式



で表わされる化合物、特開昭50-62025号公報に記載されている一般式



ド、特開昭49-90118号公報に記載されているN-ヘロゲンアミド、特開昭49-97613号公報に記載されている一般式



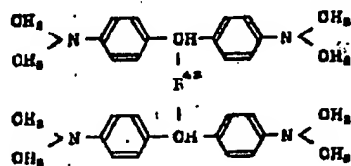
(但し、 $Z^4$ は2ヶ以上の窒素原子を含有する複素環を形成するに必要な原子群を示し、 $Y^3$ はハロゲンを示す)

で表わされる化合物、特開昭50-123331号公報に記載されている、前記特開昭50-67132号公報に記載されている置換フタリジノンと一般式

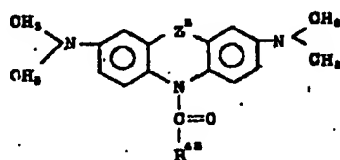


(但し、 $R^{24}$ は炭素数6~22のアルキル基又はその置換アルキル基、フエニル基、ナフチル基を示し、 $Y^4$ はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン又はアンモニウ

特開昭52-90307(9)



(但し、 $R^{25}$ は  $-NH-\text{phenyl}-NH-$ 、 $-NH-\text{phenyl-phenyl}-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_n-NH-$  ( $n$ は1~5))

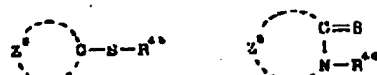


(但し、 $R^{26}$ はアリール基、3-ピリジル基、2-チエニル基を示し、 $Z^6$ は8, 0, 又はNHを示す。)

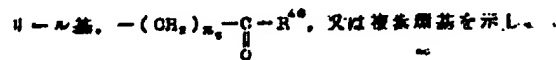
で表わされる化合物、特開昭48-45228号公報に記載されているテトラブロムブタン、ヘキサブロムシクロヘキサン、トリブロムキナリジン等の感光性ハロゲン含有有機重合剤、特開昭49-10724号公報に記載されているN-ヘロゲンコヘク酸イミ

ドイオンを示す

で表わされるスルホン酸及びその塩との混合物、特開昭47-518号公報に記載されている一般式



(但し、 $Z^7$ は5又は6員複素環を形成するに必要な原子群を示し、 $R^{27}$ は炭素数1~10のアルキル基又はアリール基、 $-(CH_2)_n-\text{C}(=\text{O})-R^{28}$ 、又は複素環基を示し、



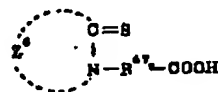
$R^{28}$ は  $-(CH_2)_n-\text{O}-R^{29}$  を示し、 $n$ は0又は2、 $R^{29}$ は炭素数1~5のアルキル基、炭素数6~12のアラルキル基又はフロイル基を示す)

で表わされる化合物が使用される。

これ等の安定化剤には互いに相乗効果を与えない範囲に於いて、又、他の構成成分に好ましくない作用を及ぼさない範囲で任意に混合して使用しても良いものである。

以上に記した安定化剤(e)の添加量は所望とされる感光材料の性能に応じ任意に決められるものであるが有機銀塩(a) 1 mol に対して一般には2乃至 $10^{-7}$  mol, 好ましくは1乃至 $10^{-4}$  mol が望ましく、最速には $10^{-1}$ 乃至 $10^{-3}$  mol が望ましいものである。

耐光剤(f)としては例えば特公開50-77034号公報に記載されている一般式  $Z^{\circ}-O-SH$ ,  $Z^{\circ}-O-S-$  で表わされる ( $Z^{\circ}$  は5又は6員環を形成するに必要な原子群) インデン系、イミダゾール系、トリアゾール系、テトラゾール系、チアゾール系、オキサゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾチアゾール系、ベンゾトリアゾール系、チアジアゾール系、オキサジアゾール系、ピリジン系、ピリミジン系、ピラジン系、ピリダジン系等の化合物、特にラウリン酸銀又はカプリン酸銀に有効である特開昭49-125016号公報に記載されているベンゼンスルホン酸、アートルエンスルホン酸、テトラブロムフタル酸、無水テトラブロムフタル酸、特開昭49-52626号公報に記載されている一般式



(但し、 $R^{47}$  は炭素数1~10のアルキレン基を示し、

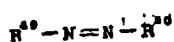
$Z^{\circ}$  は複素5員環を完成するに必要な原子群を示す)

で表わされるチオン化合物の銀塩等が有効に使用

されるものであり、これ等の耐光剤(f)は得られる本発明熱現像性感光材料に好ましくない作用を及ぼさない程度の範囲で任意に混合して使用して良いものである。

本発明に於けるこれ等耐光剤(f)の添加量は目的とされる静電印刷マスター用熱現像性感光材料の特性に従つて適宜決められるものであるが通常は有機銀塩(a) 1 mol に対して2乃至 $10^{-4}$  mol が望ましく、好ましくは1乃至 $10^{-2}$  mol, 最速には $10^{-1}$ 乃至 $10^{-3}$  mol が望ましいものである。

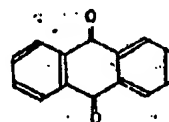
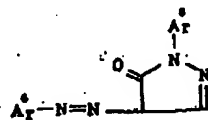
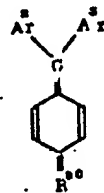
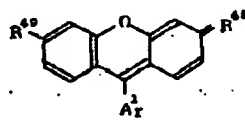
増感色素(g)としては例えば特開昭49-84637号公報に記載されているキノリン銀色素、特開昭49-96717号公報に記載されている一般式



(但し、 $R^{49} \sim R^{51}$ ,  $R^{52}$  はフェニル基、 $\beta$ -ナフチル基、

$\beta$ -ナフチル基等のアリール基、 $R^{53}$  はフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基を示し、上記 $R^{49} \sim R^{53}$ の基は置換された基でも良いものである。又 $R^{49}$ ,  $R^{50}$ の中の少なくとも一つ及び $R^{51} \sim R^{53}$ の中の少なくとも一つは置換基として $SO_2M^1$ 基或いは $COOM^1$ 基を有するものであつて、 $M^1$ は水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属或いは $NH_4$ を示す)

で示される色素、特開昭49-102328号公報に記載されている一般式

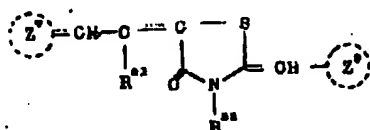


(但し、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ は $=O$ 、 $R^{12}$ は $N^+$ を示し、 $R^{13}$ は $-OM^2$ 、 $R^{14}$ は $-NH_2$ を示す)

$-N^+ \begin{smallmatrix} R^{15} \\ R^{16} \end{smallmatrix}$   $A_1 \sim A_4$  はアリール基、 $R^{17} \sim R^{20}$  はアルキル基、アリール基を示す。 $M^2$ は水素、アルカリ金属、

アルカリ土類金属、 $-NH_2$ を示す)

で表わされる化合物、特開昭49-105524号公報に記載されている一般式

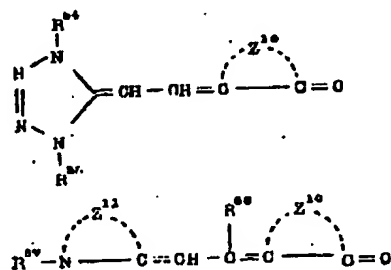


(但し、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ は水素、アルキル基、フェニル基を示し、 $Z^3$ は窒素原子を含む5員環或いは6員環の複素環系を構成するために必要な1個又は2個の原子群を示す。)

で表わされる化合物、特開昭50-2924号公報又は特開昭50-29029号公報に記載されている一

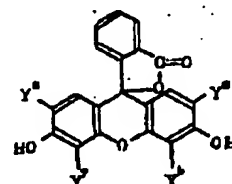
基、 $Z^4$ はロダニン、チオヒダントイン又は2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン核を完成するために必要な原子群を示す)

で表わされる化合物、特開昭50-105127号公報に記載されている一般式



(但し、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ は炭素数1~4のアルキル基、炭素数2~4のアルケニル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数2~5のカルボキシアルキル基、炭素数7~15のカルボキシアリール基、炭素数1~4のメルカプトアルキル基、炭素数6~14のメルカプトアリール基を示し、

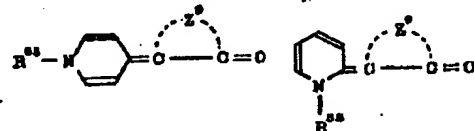
般式



(但し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ は水素原子又は塩素、臭素、炭素等のヘロゲン原子又は炭素数1~4のアルキル基を示し、

$Y^3$ 、 $Y^4$ は水素原子又は塩素、臭素、炭素等のヘロゲン原子を示すものであり、 $Y^5$ 、 $Y^6$ が水素原子である場合は $Y^7$ 、 $Y^8$ は水素原子以外の置換基であり、 $Y^7$ 、 $Y^8$ が水素原子の場合は $Y^9$ 、 $Y^{10}$ は水素原子以外の置換基を示す)

で表わされる化合物、特開昭50-104657号公報に記載されている一般式



(但し、 $R^{30}$ は炭素数1~4のアルキル基及びアリール

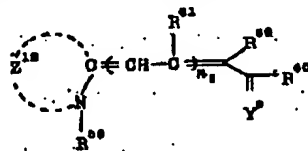
基、 $R^{31}$ は炭素数2~4のカルボキシアルキル基、炭素数7~14のカルボキシアリール基を示し、 $R^{32}$ は炭素数1~8のアルキル基等の脂肪族基を示す。 $Z^{10}$ はロ

ダニン、チオヒダントイン、2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン核を完成するために必要な原子群を示し、

$Z^{11}$ はベンゾイミダゾール、チアゾリン、ベンゾチアゾール又はベンゾオキサゾール系列の核である複素環系を完成するために必要な原子群を示す)

で表わされる化合物、特開昭50-156424号公報に記載されている酸性核としてピラゾロン核を有するメロシアニン色素、特開昭47-5478号公

報に記載されているヘロゲン化ポリメチン色素、特開昭47-5757号公報に記載されている一般式



(但し、 $R^{10}$ は炭素数1~6の飽和又は不飽和脂肪族基、シクロアルキル基、アリール基を示し、 $R^{10}$ は $OH$ 、 $OOH^{10}$ 、 $ON(R^{10})_2$ 、 $OOOR^{10}$ 、 $R^{10}$ は、 $R^{10}$ 、 $OR^{10}$ 、 $N(R^{10})_2$ を示し、 $R^{10}$ と $R^{10}$ は共同して炭素原子あるいは酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、 $Y$ は酸素又は硫黄原子、 $n$ は0、1或いは2、 $2^{10}$ は5員或いは6員の複素環式環を完成するのに必要な原子群を示す。)

で表わされるメロシアン色素、特開昭47-5758号公報に記載されているニユートロステリル色素、特開昭48-28221号公報に記載されているポリメタレン色素、特開昭47-6529号公報に記載されているロダニン、チオヒダントイン又は2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン核を有するメロ

その他の現像促進剤も採用されるものである。

本発明に於いて現像促進剤(h)の添加量は所望に応じて適宜決定されるものであるが、有機銀塩(a)1 molに対して通常は2乃至 $10^{-2}$  molが望ましく、好適には1乃至 $10^{-3}$  mol、最適には $10^{-1}$ 乃至 $10^{-5}$  molが望ましいものである。

本発明の静電印刷用感光材料は最も基本的には前述の様に支持体上に有機銀塩層を形成し、更に該層上に還元剤層を必要に応じて設ける事により得られるが、前記添加成分である熱色剤(d)、安定化剤(e)、耐光剤(f)、増感色素(g)或いは現像促進剤(h)は通常の構成に於いては有機銀塩層に含有させるのが好適であるが更に、有機銀塩層及び還元剤層に含有させても、又例えば耐光剤(f)の様に場合によつては還元剤層のみに含有させても良いものである。更には又所かる耐光

シアン色素等が採用される。

これ等の増感色素(h)は互いに悪影響を与えない範囲に於いて、又他の構成成分に好ましくない作用を及ぼさない程度の範囲で二種以上任意に混合して使用しても良いものである。

本発明に於いて上述の増感色素(h)の添加量は、採用される有機銀塩(a)、ハロゲン化合物(b)等の構成成分の種類及び増感色素(h)の増感能に応じて適宜決められるものであるが、有機銀塩(a)1 molに対して好適には1乃至 $10^{-2}$  molが望ましく、更に最適には $10^{-1}$ 乃至 $10^{-5}$  molが好ましいものである。

現像促進剤(h)としては、例えば特開昭49-115540号公報に記載されているベンゼン環にヒドロキシ及び/又はアルコキシ置換基を有するベンゾフェノン等が採用されるものであるが、更に本発明に於いては有効な現像促進効果を示すものであれば

剤(h)は本発明の熱現像性感光材料が従来する様に多層構成の場合には熱現像性感光材料の表面層に含有させることが望ましいものである。

又、本発明の熱現像性感光材料の層構成として更に別の形態は前記構成成分を各単独で各層に分離させて設けるものである。而して、前記構成成分の中少なくとも(h)、(h)は有機銀塩層中に均一に分散させて含有させる方が好適である。

有機銀塩層は前述の様に絶縁性媒体である結着剤中に有機銀塩を適当な溶剤を用いて分散させ支持体上に塗布して設けるものであるが、塗布方法としては例えば合成樹脂から薄膜を作成する公知の技術を用いることが出来、それ等にはエマルジョン塗布法、回転塗布法、エアナイフ塗布法、ワイヤーバー塗布法、流し塗り塗布法等があり、層厚は目的に応じて任意に調節されるものである。

有機銀塩を分散させて有機銀塩層を形成する為の  
 結着剤としては、セラチン、ポリビニルブチラ  
 ル、ポリ酢酸ビニル、二酢酸セルロース、三酢酸  
 セルロース、セルロースアセテートブチレート、  
 ポリビニルアルコール、エチルセルロース、メチ  
 ルセルロース、ベンジルセルロース、ポリビニル  
 アセタール、セルロースプロピオネート、セルロ  
 ースアセテートプロピオネート、ヒドロキシエチ  
 ルセルロース、エチルヒドロキシセルロース、カ  
 ルボキシメチルセルロース、ポリビニルホルマー  
 ル、ポリビニルメチルエーテル、スチレン-ブタ  
 ジエン共重合体、ポリメチルメタクリレート  
 等が挙げられ、必要に応じてこれ等化合物を2種  
 以上混合使用しても良いものである。

又、これ等の結着剤は、電気的に充分絶縁良好  
 なるものを選択するのが好適である。

1,1,1三塩化エタン、四塩化エチレン、酢酸エチ  
 ル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、セロソルブア  
 セテート、トルエン、キシレン、アセトン、メチ  
 ルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラ  
 ン、ジメチルアミド、N-メチルピロリドン、メ  
 チルアルコール、エチルアルコール、イソプロピ  
 ルアルコールおよびブチルアルコールなどのアル  
 コール類、水などが挙げられる。

更に支持体として使用されるのはアルミ、銅、  
 亜鉛、鉄などの金属板あるいは金属ライネート紙、  
 アート紙、溶剤が内部に浸入しないように処理し  
 た紙、さらに導電性ポリマーを処理した紙、界面  
 活性剤を混入した合成樹脂フィルム、蒸着法によ  
 り表面に金属または金属酸化物または金属ヘロゲ  
 ン化合物を密着させたガラス又は紙、合成樹脂、酢  
 酸セルロースフィルム、ポリエチレンテレフタレ

ン、必要に応じて、可塑剤が添加されても良い。

可塑剤としては例えば、ジオクチルフタレート、  
 トリクリシルフオスフェート、塩化ジフェニル、  
 メチルナフタレン、 $\beta$ -ターフェニル、ジフェニ  
 ル等が挙げられる。

有機銀塩層を形成する際の前記の結着剤の量は静  
 電印刷マスターを形成した際のマスターの非銀像  
 部に対する電気的絶縁性が実用的に充分静電保持  
 能力のある様に所望に応じて適宜決定されるもの  
 であるが前記有機銀塩(a)1重量部に対して適宜は  
 0.2~20重量部であり、好適には0.1~5重  
 量部である。

又、有機銀塩(a)を結着剤に分散させるための溶剤  
 としては、塩化メチレン、クロロホルム、二塩化  
 エタン、1,1,2三塩化エタン、三塩化エチレン、  
 四塩化エタン、四塩化炭素、1,2塩化プロペン、

ートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ  
 スチレンフィルム等のフィルム等を用いることが  
 できる。また、絶縁性の、ガラス、紙、合成樹脂  
 等を用いてもよい。特に静電印刷マスターとして  
 ドラムに巻きつけて使用する場合には適当な柔軟  
 性のある金属シート、紙あるいは他の導電性の材  
 料でドラムに巻きつけられるように工夫したもの  
 が良い。

合成樹脂フィルム、紙あるいはその他の非導電性支持体  
 の表面に導電層を設ける場合、支持体の有機銀塩  
 層側の面でも有機銀塩層とは反対側の面でも使用  
 目的に応じて適宜選択されるが導電層が有機銀塩  
 層と直接接する様な場合にはその導電層形成材料  
 は有機銀塩と反応しない様な材料を選択するのが  
 好ましいものである。

導電性支持体を採用する場合には、一般には表面

固有抵抗値が静電印刷マスターを形成した場合の半導体部より小さいもの、即ち $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のものである。有線抵抗と反応しないものである。何れも良いものである。

本発明の熱現像性感光材料を用いて静電印刷マスターを形成するには、有線抵抗層上に還元剤層が設けられている構成においては通常露光して画像を形成し、次いで熱現像して、絶縁媒体中に埋持された銀線を形成しマスターとするものである。又、予め還元剤が含有されていない熱現像性感光材料においては、画像露光前又は後に還元剤を附与し、画像形成熱現像を施す事で静電印刷マスターが形成される。還元剤の附与方法としては使用時に於いて画像露光前の熱現像性感光材料を還元剤の含有されている液体中に浸漬して還元剤を附与しても良いし、又、画像露光後、熱現像

を有線抵抗層表面から剝離する事により、未使用の還元剤が除去出来る為所願像後の残存する還元剤による後りが防止出来、形成時の画像性が半永久的に維持出来るという点である。

この様なデュアルシートタイプの方法に於いて更に有効に使用される還元剤としては、例えば特開第50-140113号公報に記載されている如き光照射によつて還元性が附与される物質がある。この物質は、キノン類やアザイド類と水素ドナーとの組合せで得られるもので光照射によつて初めて還元性が附与されるものであるから例えばマスター形成時に於ける画像露光光として前記物質が還元性の附与される様を光を使用すれば、有線抵抗層の露光部表面上のみに還元剤が存在する為、熱現像時の露光部以外に於ける後りが生ぜず、従つて良好な静電印刷マスターが得られるものであ

特開第52-99307(14)  
前に同様の処置で還元剤を附与しても良い。又前記の浸漬法の代りに適当な形剤を使用して静電セロース等に分散させた還元剤溶液を刷毛塗、コーティング、ドクターブレード、スプレー等の方法で有線抵抗層上に塗布しても良い。尚、還元剤層は熱現像後、有線抵抗層表面から剝離すれば、残存する還元剤の作用による所願後り防止になるので好都合である。

更に又、別の方法として、還元剤を含有するシート状のものを有線抵抗層表面に接触させて熱現像する方法も有効に採用される。この場合、画像露光前に予め前記シートを有線抵抗層表面に密着させて、前記シート側から露光する時には、露光光に対して前記シートは透光性である必要がある。故、所謂デュアルシートタイプの方法に於ける長所は、熱現像処理後、前記還元剤を含有するシー

トを有線抵抗層表面から剝離する事により、未使用の還元剤が除去出来る為所願像後の残存する還元剤による後りが防止出来、形成時の画像性が半永久的に維持出来るという点である。又、前述の画像露光光として前記物質に還元性を附与する光の使用を記したが、この外に例えば二光線を用いて画像露光光と前記物質に還元性を附与する光を重畳して照射しても良いものである。勿論のことであるが所望の物質は予め有線抵抗層表面に設けて置き通常の画像露光・熱現像の工程を施して静電印刷マスターを作成しても良いものである。

熱現像性感光材料に画像露光し、次いで熱現像する手段としては、通常、複写機分野に於いて採用されている手段が用いられる。その様な手段としては、例えばヒーター加熱手段、赤外線照射手段、加熱ローラ手段等が挙げられる。又、これ等の手段を併用しても良い。即ち、例えば、複写機のローラーの中の1つのローラーである赤外線透光性の円筒中に赤外線発生光源を設置して加圧加熱

現像を行う手段も有効である。

更には又、赤外線域に感度を有する増感色剤を使用すれば、顕像感光光として赤外線を用いる事により顕像感光同時熱現像が行える為、熱像の簡便化及び静電印刷マスター形成プロセスの簡便化が出来好適である。

本発明である静電印刷マスター用熱現像性感光材料は先に説明した様に適当な支持体上に有機銀塩層上に感光剤層を設けるのが通常の層構成であるが更に、マスター形成前に於ける前記感光材料の生保存性の向上、マスター形成時に於ける熱現像性の向上、前記感光材料或いはマスターのカーネル防止又は表面光沢の防止、更にはマスター表面の文字等が書き込める様にする為等の目的で前記熱現像性感光材料の表面層として上塗層を設けるのは効果的である。

比その誘導体、アクリルアミドポリマー、塩化ゴム、ポリイソブチレン、ブタジエンスチレン共重合体、ポリビニルアルコール、更には感光材料の表面に上塗層形成材料をダブリング等で塗布した後光照射によつて硬化させ得る利点からウレタン化アクリル等の光硬化性樹脂の採用は有効である。

更に先の目的の中、熱現像性感光材料の表面に直接文字を鉛筆やボールペンで書き込める様にする意味から例えば特開昭49-128726号公報又は特開昭50-46316号公報に記載されている如く前記上塗層中にカオリン又は二酸化珪素等を含有させるのは良好である。又、これ等カオリン、二酸化珪素等は上塗層中に含有させる事に限定されるのではなく、その他の層中に含有させても良いもので、要するに熱現像性感光材料の表面層中に含

前記上塗層形成材料としては、好ましくは耐熱性である事、マスターの顕像を可視的にしたい場合には透明度の優れている事、更には必要可視性である事等の特性を有していることが挙げられる。上塗層形成材料として具体的には次に挙げられる物質が採用される。

ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩ビ酢共重合体、ポリビニルブタレート、ポリステレン、ポリメチルメタクリレート、ポリウレタンゴム、キシレン樹脂、ベンジルセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートブタレート、酢酸セルロース、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリプロピレン、ポリビニルピロリドン、セルロースプロピオネート、ポリビニルホルマール、セルロースアセテートブタレート、ポリカーボネート、セルロースアセテートプロピオネート、ゼラチン及

有されていれば良いものである。

更には又、静電印刷マスター形成後に於ける静電印刷時のマスター表面のクリーニング操作を良好に行える様にする目的から熱現像性感光材料の表面層にテフロン等の粉末を含有させて置けばマスター表面の滑り易さを増し速やかに且つ正確にクリーニング操作を行える意味で効果的である。

本発明に於いて有機銀塩層上に設けられる層の電気抵抗はマスターを形成した際に非顕像部に於いて静電荷が保持されない様に層厚の調整或いは材料の選択がなされる。

熱現像性感光材料の層厚は目的・用途及び耐久性の点から任意に設定されるものであるが通常支持体上に設けられる層厚としては1乃至50μmが望ましく、好適には2乃至30μmであるのが望ましいものである。

次に本発明の熱現像性感光材料を用いて静電印刷用マスターを形成する場合及びそのマスターを用いて静電印刷する方法に就て記す。

熱現像性感光材料に画像露光すると露光部に於いて潜像が形成され、次いで現像処理を施して銀像を形成しマスターとする。

マスターの露光部（銀像部）の比抵抗 $\rho_1$ と非露光部（非銀像部）の比抵抗 $\rho_2$ はマスターとしての静電コントラストが充分得られる様に任意に決められるものであるが好ましくは $\rho_1$ は $\rho_2$ より2桁以上、最適には3桁以上大きい方が望ましいものである。又、 $\rho_1$ は通常 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好適には $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下に設定するのが望ましく、又、 $\rho_2$ は通常 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、好ましくは $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、最適には $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上とするのが望ましいものである。

更に非露光部と露光部の抵抗比は二桁以上である。

至第4図に示される。第1図に示される様に銀像を担持したマスターを帯電する。例えば、負のコロナ電極1下を通過せしめると、マスター上の銀像のない表面領域に負電荷2を生ぜしめることが出来る。この場合、負のコロナ電極に代えて、正のコロナ電極或いは、交流コロナ電極を用いても良い。又、コロナ電極に代えて、接触電極を採用しても良い。この結果、マスターの銀像のない領域に選択的に静電荷による潜像が形成される。この静電荷の像は第2図に示される様に、カスケード現像、電気ブラシ現像、液体現像、マグネトロイ現像、水現像等の通常用いられている方法によつてトナーが処理される。もしトナー粒子が電氣的に導体である時に、粒子が特別に電荷を与えられていない場合、又は静電荷の像の電荷と逆の電荷をもっている場合には、その粒子は電荷を付

与るが好ましくは電荷を付与しない。

静電印刷法の最も基本的なプロセスは、静電印刷マスターに、帯電、現像および転写の各工程を繰返すことによつて行われる。転写工程として帯電転写を採用する場合には、後述する様に前記帯電工程は最初のみ行い、二回目以後は省略することも出来る。また、静電印刷マスターを熱現像性感光材料から作る場合には、このための工程即ち、画像露光及び熱現像を静電印刷プロセスの前工程として組み入れることが出来、連続プロセスが可能である。基本プロセスの実施に關しては、必要に応じて、例えば、クリーニング工程、定着工程等の他の附加工程が適用される。また、後述する様に、基本プロセス自体いくつかのステップをもつて実施される。又、マスターに静電転写の潜像を形成する際に、

静電印刷法の最も基本的なプロセスは第1図乃至第4図に示される。

与された部分3に付着する。他方において、もしその粒子が像と同一の電荷を電氣的に附与せられているならば、その粒子は非電荷の部分4に付着する。次に第3図に示される様に、転写部材5をトナー画像表面に接触させて、例えば、転写部材の表面からトナーと反対極性のコロナ電極6を用いてトナー画像を転写部材に転写させることが出来る。転写されたトナー画像は従来公知の技術によつて定着することが出来る。通常加熱定着、溶剤定着等が用いられ、液体現像法では乾燥するだけで良い。又、圧力定着方法が採用されても良い。次に必要に応じて残存トナー画像を除去する為にブラシ、フアーブラシ、布、ブレード等クリーニング手段を用いてマスター表面を第4図に示す様にきれいにしても良い。

静電印刷プロセスは通常、上記の帯電-現像-



転写・クリーニングのプロセス又は、静電像の持続性を利用して第5図に示す様式、現像・転写・クリーニングのプロセスのリサイクルによつてなされる。尚、クリーニング処理は必要に応じて省かれても良い。又、特別の場合として、初めのステップでマスター上に十分な量のトナーを有する画像を形成し、このトナー画像を数回もしくはそれ以上にわたつて、上に搬送され、矢印の方向に回転され、コロナ電極1によつて帯電された後、トナー7によつてカスケード現像がなされる。これによつて、静電荷が附与されている非画像部8において、トナーが選択的に静電的に附着する。残余のトナーはトナー受皿8で捕集される。次いで、現像されたトナー画像は、給紙ローラー9から供給される転写部材5に転写ローラー10によつて転写される。転写ローラーには、必要に応じて

荷が附与される。他方、銀像部(銀光部)16では、銀像が静電的に導電状態にある為、コロナ電極14で附与された静電荷は、銀像部16を通じて、支持体界面に洩して帯電される。その結果、非銀像部と銀像部との厚さの相違による静電容量の大きさの差によつて、銀像部では、非銀像部に較べてより多くの静電荷が支持体を挟んで保持される。この様にして銀像部に対応する支持体面18には高い電荷密度に静電荷が保持され、非銀像部に対応する支持体面19では低い電荷密度に静電荷が保持されて、静電像を形成する。一方、静電印刷マスターの表面では非銀像部17にのみ静電荷が保持されており、これによつて静電像が形成される。この静電像は支持体面に形成されている静電像とは、静電コントラストについて、ポジ・ネガの関係にある。

て、トナー電荷と反対極性の電場が印加される。転写されたトナー画像12はヒーターによつて加熱定着されて、静電印刷物を与える。静電印刷マスターは、トナー画像の転写後、クリーニング手段(ブレードクリーニング)11によつてクリーニングされる。

前述したプロセスの他、更に他のプロセスがある。

他のプロセスとして代表的な二、三の例は、第6図乃至第8図に示される。

第6図は、静電印刷マスターの支持体13が絶縁性支持体の場合の例であり、静電印刷マスターはコロナ電極14と15によつてダブルコロナ帯電がなされる。二つのコロナ電極は相互に逆極性に設定される。帯電によつて非銀像部(非銀光部)17では、静電印刷マスターの両表面に逆極性の静電

静電印刷マスターの表面に形成された静電像は、その極性と反対極性の電荷をもつトナーで現像することによつてポジの可視像を与え、同極性の電荷をもつトナーで現像することによつてコントラストの低下はあるネガの可視像を与える。他方、支持体表面に形成された静電像は、その極性と反対極性のトナーで現像することによつてネガの可視像を与え、同極性の電荷をもつトナーで現像することによつてコントラストの低下はあるがポジの可視像を与える。静電像の電荷と同極性の電荷をもつトナーで現像する場合には、トナーの電位の大きさは現像を可視させしめるべく、設定される。帯電手段は、コロナ電極の他、前述した如く、他の帯電手段が必要に応じて任意に採用されてよいことは言うまでもない。

第7図は、その他の帯電手段の一例であり、コロ

ナ電極15の代りに、帯電電極20が支持体面に附設された場合を示す。帯電電極は予め静電印刷マスターに一体形成として附設されていてもよく、あるいは別途附設されてもよい。また、第5図に示したドラムであつてもよい。また、帯電電極は、帯電後、除去されてもよい。

第8図は、他の例であり、支持体13が導電性である静電印刷マスター上に絶縁層21が附設されている構成のものを用いたプロセスの一例を示すものであり、静電印刷マスターは、コロナ電極14によつて帯電される。この結果、帯電荷は、非銀像部17において、絶縁層22と、非銀像部17-支持体界面との間に保持され、銀像部16において、絶縁層23と絶縁層-銀像部界面との間に保持される。非銀像部の電荷密度は静電荷保持間隔が大きいために静電容量が小さく、従つて、

併有できるものであり、この点で有効である。

第6図乃至第8図における例においても、第3図に示すように、現像された可視像(トナー画像)は転写部材に転写され、その後必要に応じてクリーニング処理された後、帯電-現像-転写の工程あるいは、現像-転写の工程が繰返えされる。第6図~第8図のように、静電容量差を利用して静電像を形成する場合には、支持体層、銀像を含む層および絶縁層の各層の厚さは、静電像の静電コントラストが実用レベル以上になるように設定される。なお、本発明に於ける静電印刷マスターの代表的な構成は、支持体を有するものであるが、支持体は必要に応じて省略されてもよい。この場合には、静電印刷プロセスに適用するに關し、マスターを絶縁板上にセットするか、帯電方法について、両面同時帯電(例えば、マスターの両面に相互に逆極性の

小さい。他方、銀像部の電荷密度は、静電荷保持間隔が小さく静電容量が大きいために大である。この結果、絶縁層表面には、非銀像部において少量の静電荷が、銀像部において多量の静電荷が保持されたコントラストのある静電像が形成される。この静電像は、その静電荷の極性と反対極性のトナーで現像することによつて、本ガの可視像を与え、同極性のトナーで現像することによつてボジの可視像を与える。同極性のトナーで現像する場合には非銀像部にトナーが選択的に附着する可く、トナーの電位は設定される。第8図において、第6図の場合におけるように、帯電手段は他の手段を任意に採用されてよいことは言うまでもない。また、絶縁層は、予め静電印刷マスターに一体的に附設されていてもよいし、また、別途附設してもよい。特に、絶縁層は、保護層としての機能を

のコロナ放電を適用する)を採用してもよい。以上、述べて来た様に、本発明の熱現像性感光材料で形成されたマスターを用いる静電印刷法は、マスターに、主工程として、現像工程及び転写工程の各工程を施すことを基本とするものである。

本発明の熱現像性感光材料で形成された静電印刷マスターの主な機能及びその構成は更に幾つかの点に就て他の優れた特長が指摘される。例えば、銀像によつて形成されていることから、化学的にも、物理的にも極めて安定であり、マスターの長期保存は格段に良好である。更に耐光性、耐熱性、耐湿性に対しても非常に優れている。又、マスターは銀像そのものであることから、例えばマスターから印刷すべき情報の確認をすることが容易であり、また、マスター自体を記録情報として活用することもできる。

次に、実施例を挙げて本発明を説明する。

## 実施例 1

ベヘン酸銀 2.5g, メチルエチルケトン 180g, トルエン 180g をボールミリング法により 72 時間以上混合分散した。しかるのちポリビニルブチラール (10% 重量部エチルアルコール溶液) 100g を加え十分均一になるまで混合した。こうして調製した有機銀塩のポリマー分散液に臭化カルシウム 200mg, 酢酸水銀 120mg, フタラジノン 2.5g を加え更に混合を行つた。次にこのポリマー分散液をアート紙上にコーティングロッドで所定の膜厚が 8μ となるように所所で塗布乾燥し、有機銀塩層を形成した。

次に、別に 2-ジメチレンビス-(6-メチル-4-ピリドン-2-チン) 1.5g, フタラジノン 0.5g, 酢酸セルロース (10% 重量部アセトン溶液) 10g, アセトン 30g を混合し、上塗層

1000μ 以上でもマスター表面には何ら劣化が認められず、転写画像の画質が悪くなることは認められなかった。

この結果、繰り返し印刷用のマスターとして優れていることが認められた。

また、銀画像は原画に対して忠実な再現性を示すので、それに応じた静電荷像が形成され、トナー画像もそれに応じて忠実な写真画像になつていくことが認められた。

## 実施例 2

50mol% ベヘン酸銀 2.5g, メチルエチルケトン 180g, トルエン 180g をボールミリング法により 72 時間以上混合分散した。

しかる後ポリビニルブチラール (10% 重量部エチルアルコール溶液) 100g を加え十分均一になるまで混合した。こうして調製した有機銀塩

溶液とした。

この上塗層溶液を前記有機銀塩層上に所所で乾燥後の膜厚が 4μ となるように塗布し静電印刷マスター形成用熱現像性感光材料とした。

前記感光材料に陽画を介して、タンダステン光源 (2500 ルックス) を用いて、1.5 秒の露光を行なつた後、ローラー式加熱装置を用い 15℃ 5 秒間の加熱による現像によつて陽画のプリント可視画像を得、これを静電印刷用マスターとした。次いで、+7KV のコロナ放電を前記静電印刷用マスターに均一に与えた後、負に帯電したトナーをマグネトロン現像法により現像したところ陽画のトナー画像が得られた。このトナー画像上に転写紙をかざして、転写紙側から前記のコロナ放電を与えると転写可視画像が該転写紙上に得られた。この帯電と現像転写を繰り返して、転写回数

のポリマー分散液に臭化カルシウム 200mg, 酢酸水銀 120mg を加えて混合した後更に表 1-1 に示す化合物をそれぞれ表 1-2 に示した量添加し混合した。次にこのポリマー分散液を実施例 1 と同様のアート紙上に塗布し、有機銀塩層を形成した。

次に上塗層溶液を実施例 1 と同様調製し、前記有機銀塩層上に塗布し、静電印刷マスター形成用熱現像性感光材料 (試料 2-1 から 2-27) とした。

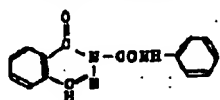
21 50mol% ベヘン酸銀とは有機銀の銀塩の mol 数を有機銀の mol 数と有機銀の銀塩の mol 数とを加えた値で除し、その値を 100 倍した割合を有する有機銀の銀塩において、この有機銀の銀塩がベヘン酸銀の場合を意味する。以下の実施例における 90 mol% 及び 70 mol% ベヘン酸銀も同様である。

表 1 - 1

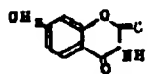
化合物番号

化合物名または構造式

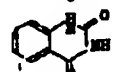
1



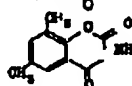
2



3



4



5

2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン

6

2,3-ジヒドロ-5-ヒドロキシ-1,4-フタラジンジオン

7

4-(1-ナフチル)フタラジン

8

6-クロルフタラジン

9

5,7-ジメトキシフタラジン

10

1,3-ベンゾオキサジン-2,4-ジオン

11

5-メチル-1,3-ベンゾオキサジン-2,4-ジオン

12

6-フェニル-1,3-ベンゾオキサジン-2,4-ジオン

13

3-メチル-2-ピラゾリン-5-オン

14

N-ヒドロキシサクシニミド

15

1-フェニルウラゾール

16

フタルイミド

17

キナゾリノン

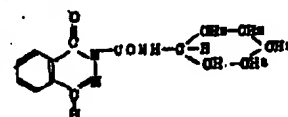
18

サクシニミド

19

3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン

20



21



22



23

3-メチル-5-メチル-4-フェニル-1,2,4-トリアゾール

24

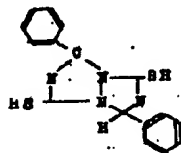
4-エチル-3-メチル-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール

25

5-アセチル-4-メチル-3-フェニル-1,2,4-トリアゾール

トリアゾール

26



27

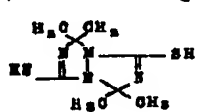


表 1 - 2

試料	化合物番号	添加量(%)	大酸化率(%)	可溶性 カゾリ濃度	(V) 濃度、コントラスト
2-1	1	3.0	1.6	0.11	350
2-2	2	2.5	1.7	0.12	340
2-3	3	2.5	1.6	0.12	340
2-4	4	2.5	1.7	0.14	290
2-5	5	2.0	1.6	0.12	340
2-6	6	2.0	1.7	0.11	330
2-7	7	3.0	1.9	0.12	360
2-8	8	2.5	1.8	0.13	330
2-9	9	2.5	1.6	0.16	300
2-10	10	3.0	1.6	0.12	330
2-11	11	3.0	1.7	0.13	370
2-12	12	3.0	1.9	0.15	330
2-13	13	2.5	1.6	0.17	320
2-14	14	2.5	1.8	0.15	360

試料	化合物番号	帯電電位	最大黒化濃度	カブリ濃度	静電コントラスト
2-15	15	2.5	1.9	0.12	340
2-16	16	3.0	1.6	0.12	360
2-17	17	3.0	1.7	0.12	340
2-18	18	2.0	1.4	0.14	310
2-19	19	3.2	1.8	0.11	360
2-20	20	3.5	1.6	0.12	340
2-21	21	2.0	1.9	0.18	400
2-22	22	2.0	1.3	0.18	280
2-23	23	3.0	1.4	0.12	300
2-24	24	3.0	1.8	0.12	350
2-25	25	2.0	1.8	0.16	300
2-26	26	2.0	1.8	0.12	360
2-27	27	2.0			

転写回数が1000回以上でもマスター表面には何ら劣化が認められず、転写画像の画質が悪くなることは認められなかった。

この結果、繰り返し印刷用のマスターとして耐刷性に優れていることが認められた。

次に、表1-2に示した試料(2-2)から試料(2-27)の静電印刷マスター形成用感光材料についても試料(2-1)と同様の方法により転写画像及び耐刷性を試験したところ試料(2-1)と同様の良い結果が得られた。そこで、試料(2-2)から試料(2-27)についても試料(2-1)と同様に可視画像の形成された静電印刷マスターの画像部の最大黒化濃度及び静電コントラスト、更に転写紙のカブリ濃度を測定したところ表1-2に示す様に試料(2-1)と同様、最大黒化濃度が大きく、かつ静電コントラストが

表1-2に示した試料(2-1)の静電印刷マスター形成用感光材料について、実施例1で行ったと同様の露光加熱現像工程により熱固のプリント画像を得、これを静電印刷用マスターとした。しかる後、実施例1で行ったと同様の帯電一トナー現像一転写工程により普通紙上に転写可視画像を得たところ、非常に鮮明で、カブリ(非画像部の黒化濃度)の少ない画質性の良い転写像が得られた。そこで、前記可視像の形成された静電印刷マスターの画像部(銀像部)の最大黒化濃度を測定したところ1.8であつた。更に画像部(銀像部)と非画像部(非銀像部)との帯電電位の差(静電コントラスト)を測定したところ380Vを示した。また、転写画像のある転写紙上のカブリ濃度を測定したところ0.11と非常に小さな値を示した。次にこの帯電と現像転写を繰り返して、

大きく、更にカブリ濃度も小さく良好な結果が得られた。

#### 実施例3

70g25% ベヘン酸銀2.5g、メチルエチルケトン1.8g、トルエン1.8gをボールミリング法により72時間以上混合分散した。

しかる後、ポリビニルブチラール(10%重量部エチルアルコール溶液)100gを加え十分均一になるまで混合した。こうして調製した有機銀塩のポリマー分散液に臭化カルシウム200mg、酢酸水銀1.80gを加え、更にフタラジノン2.5gを加え充分混合し、この溶液を実施例1と同様にアト紙上に塗布し、有機銀塩層を形成させた。

次にフタラジノン0.3g、酢酸セルロース(10%重量部アセトン溶液)1.1g、アセトン50gを混合して後、表2-1に示す化合物を表2-2

に示した量それぞれ添加し十分混合して上塗層溶液を調製した。この上塗層溶液を実施例1と同様に有機絶縁膜上に塗布し、静電印刷マスター形成用感光性感光材料（試料3-1から3-87）とした。

表 2-1

化合物番号	化合物名または構造式
28	2,6-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフタル (7-4-4-4) 4
29	ビス-(2-ヒドロキシ-1-ナフタル) メタン
30	6,6'-ジメトキシ-2,6-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフタル (7-4-4-4) 4
31	2,6-ジヒドロキシベンズアルデヒド
32	2,6-ジヒドロキシ-4-メチルベンゾフェノン
33	4-(メチルスルホンアミド) フェノール (7-4-4-4) 4
34	
35	
36	4-(n-ブチルスルホンアミド) フェノール

37	
38	
39	
40	
41	
42	
43	
44	2,6-ビス-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-アロバン (7-4-4-4) 4
45	2,6-ビス-(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)-アロバン
46	1,1'-ビス-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3,3'-ジメチルジフェニル
47	2,6-ビス-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3,3'-ジメチルジフェニル アロバン
48	4,4'-ジアザナ-ビス-(2-メチルフェノール) (7-4-4-4) 4
49	4,4'-ビジタナ-ビス-(2-メチルフェノール)

50	4,4'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3,3'-ジメチルジフェニル
51	4,4'-ビス(2-ブチルフェニル)-3,3'-ジメチルジフェニル
52	
53	テトラキス(メチル)-3,3'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3,3'-ジメチルジフェニル (7-4-4-4) 4
54	

表 2-2

試料	化合物番号	添加量(g)	最大感光速度	電圧 カブリ光量	静電コントラスト (V)
3-1	28	1.5	1.9	0.12	380
3-2	29	1.5	1.6	0.12	400
3-3	30	1.5	1.6	0.14	400
3-4	31	1.0	1.9	0.16	360
3-5	32	1.0	1.6	0.18	350
3-6	33	1.5	1.6	0.12	340
3-7	34	2.0	1.4	0.13	360
3-8	35	2.0	1.4	0.17	390
3-9	36	1.5	1.8	0.13	380
3-10	37	2.0	1.6	0.16	400
3-11	38	2.0	1.7	0.18	380
3-12	39	2.0	1.6	0.18	380
3-13	40	2.0	1.8	0.12	380
3-14	41	2.0	1.9	0.14	370

試料	化合物番号	添加量(g)	最大黒化濃度	転写紙 カブリ濃度	(V) 静電コントラスト
S-18	42	2.0	1.8	0.15	400
S-19	43	2.0	1.9	0.14	360
S-19	44	1.8	1.4	0.12	360
S-20	45	1.8	1.8	0.12	410
S-19	46	1.5	1.3	0.13	360
S-20	47	1.5	1.6	0.14	340
S-21	48	1.5	1.9	0.13	420
S-22	49	1.5	1.7	0.16	380
S-23	50	1.5	1.8	0.13	360
S-24	51	1.8	1.6	0.12	370
S-25	52	1.0	1.8	0.14	400
S-26	53	1.0	1.5	0.13	410
S-27	54	1.5	1.4	0.13	380

表2-2に示した試料(S-1)から試料(S-27)について実施例2と同様の操作工程により転写可視画像を転写紙上に得たところ、非常に鮮明でカブリ濃度の小さな転写像であつた。そこで、試料(S-1)から試料(S-27)について、実施例2と同様に最大黒化濃度、静電コントラスト及び転写紙のカブリ濃度を測定しかゝところ実施例2に劣らず表2-2に示すように良い結果が得られた。

#### 実施例4

90 mol %ベンゼン酸銀2.5g、メチルエチルケトン120g、トルエン120gをボールミリング法により72時間以上混合分散した。しかるのちポリビニルブタール(20%重量部エチルアルコール溶液)100gを加え十分均一になるまで混合した。こうして調製したポリマー分散液に

3-1に示すハロゲン化剤を表3-2に従い、それぞれ添加し、次いでそれぞれについて酢酸水銀120mg、フタラジノン2.5gを加えて更に混合を行つた。次にこのポリマー分散液を実施例1と同様にアート紙上に塗布し、有機銀塩層を形成した。

次に、別に2,6-ジメチレンービス-(6-メー  
プタルーア-クレゾール)1.5g、フタラジノン  
0.5g、酢酸セルロース(10%重量部アセトン  
溶液)10g、アセトン50gを混合し、上塗液  
とし、前記有機銀塩層上に実施例1と同様に塗布  
し、静電印刷マスター形成用熱現像性感光材料  
(試料4-1から4-8)とした。

表3-1

化合物番号	化合物名及び化学式
55	塩化カルシウム
56	塩化バリウム
57	炭化カルシウム
58	炭化ストロンチウム
59	臭化ストロンチウム
60	臭化マグネシウム
61	ヨードロムアセドアイド
62	セチルエチルジメチルアンモニウムブロマイド

表 5-2

試料	化合物番号	添加量 (%)	最大黒化濃度	転写紙カブリ濃度	(%) 静電コントラスト
4-1	55	250	1.5	0.14	420
4-2	56	250	1.9	0.12	400
4-3	57	300	1.8	0.11	400
4-4	58	380	1.8	0.12	410
4-5	59	300	1.7	0.12	380
4-6	60	200	1.6	0.13	400
4-7	61	200	1.6	0.14	390
4-8	62	200	1.5	0.15	360

表 3-2 に示した試料 (4-1) から試料 (4-8) について実施例 2 と同様の操作工程により転写可視膜物を転写紙上に得たところ、非常に鮮明でカブリ濃度の小さな転写像であつた。そこで、試料 (4-1) から試料 (4-8) について、実

(特開 52-90307(24))

実施例 2 と同様に最大黒化濃度、静電コントラスト及び転写紙のカブリ濃度を測定したところ実施例 2 に劣らず表 3-2 に示すように良い結果が得られた。

## 実施例 5

下記に示される有機銀塩層形成剤化合物 A 及び上層形成剤化合物 B を作成しアト紙上に実施例 2 の手順に従つて転写し静電印刷マスター形成用感光材料 (試料 4-1 から 4-8) とした。

—組成物 A : 90mol% ベンゼン 10mol%

MEK 120g, トルエン 120g

ポリビニルブチラール (20wt% EtOH) 100g

濃縮水銀 1.20mol% / 2.85mol% OH

0.25mol% / 2.85mol% OH

フタラジノン 2.5g

表 4 中の化合物 1 個

—組成物 B : 2,6-ジメチルピリジン (8-ヒドロキシ-2-ナフトール) 1.5g

濃縮セルロース (10wt% アセトン) 10g,

アセトン 30g

表 4-1

化合物番号	化合物名及び構造式
53	5-アセチル-4-メチル-2-(4-オキシブチル) ナフトール
54	4-アセチル-3-メチル-2-(1,2,4-トリアジン-5-チオン)
55	2,6-ジメチル-4-(1-アセチル-5-チオラジリル) ナフトール
56	5-アセチル-4-メチル-3-(3-オキシブチル) ナフトール-2-チオン
57	4-アセチル-2,6-ジメチル-3-(2-チオラジリル)-2-チオン
58	2,6-ジメチル-4-(2-チオラジリル)-2-チオン
59	ヘキサブロン
60	1,2,3,4-テトラブロン
71	ヘキサブロンナトリウム
72	p-メキシロブロンナトリウム
73	4-ブロン-2-エトキシ-2-アセチルナフトール
74	2-ブロン-2-アセチル-2-アセチルナフトール
75	2-ブロン-2-エトキシ-1,3-ブロンナフトール

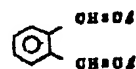
化合物番号

化合物名及び構造式

76



77



78

2-ブロン-2-アセチル-2-アセチルナフトール

79

2,6-ビス (トリブロメチル) -6-メチルナフトール

80

2-メチル-2-ブロン-2-アセチルナフトール

81

1-アセチル-5-メチル-2-ブロンナフトール

82

2-メチル-2-ブロン-2-アセチルナフトール

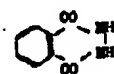
83

6-ニトロ-2-ブロンナフトール

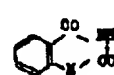
84

2-(2-ブロン-2-アセチル)-2-オキシナフトール-4-チリオン-2-チオン

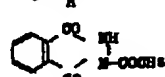
85



86



87







## 実施例 6

90mol % ベーレン酸 2.5g, メチルエチルケトン 120g, トルエン 120g をボールミリング機により 7.5 時間以上混合分散した。

しかる後ポリビニルブチラール (10% 重量部エチルアルコール溶液) 100g を加え十分均一になるまで混合した。こうして得られた有機銅塩のポリマー分散液に臭化カルシウム 200mg, 酢酸水銀 100mg, フタラジノン 2.5g を加えて混合した。こうして作成したポリマー分散液を実施例 1 と同様のアート紙上に塗布し、有機銅塩層を形成した。

次に、銅に 2,6-ジメチレンビス (5-ヒドロキシ-4-メチレン-2-ピリドン) 1.5g, フタラジノン 0.5g, 酢酸セルロース (10% 重量部アセトン溶液) 10g, アセトン 30g を混合した後、表 5-1

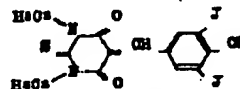
に示す化合物をそれぞれ表 5-2 に従って添加し、上塗層溶液とし前記有機銅塩層上に実施例 1 と同様塗布し静電印刷マスター用感光材料 (試料 5-1) から 5-39) とした。

表 5-1

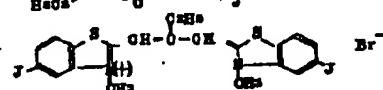
化合物番号

化合物名または構造式

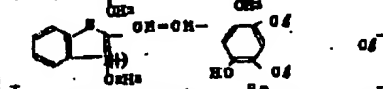
98



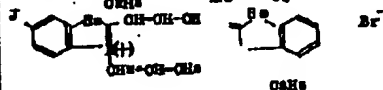
99



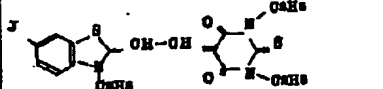
100



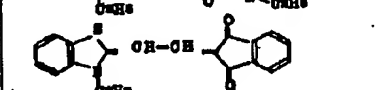
101



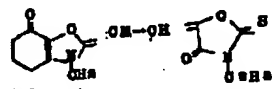
102



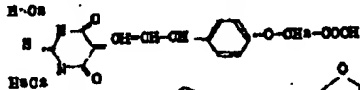
103



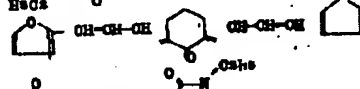
104



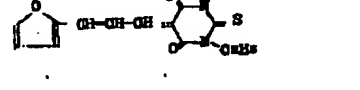
105



106



107



108

4-(2-ジメチルアミノ-5-チオール) キノリン

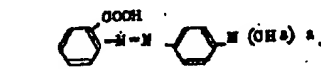
109

2-(2-ジメチルアミノ-5-チオール)-6-ジメチルアミノキノリン

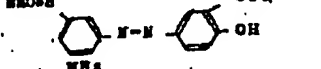
110

4-(2-ジメチルアミノ-5-チオール) キノリン

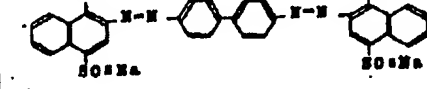
111



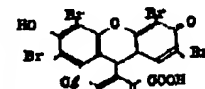
112



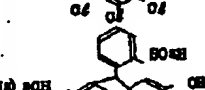
113



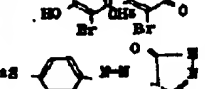
114



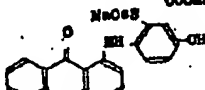
115



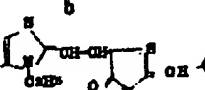
116



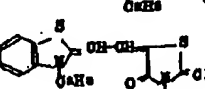
117



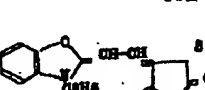
118



119



120



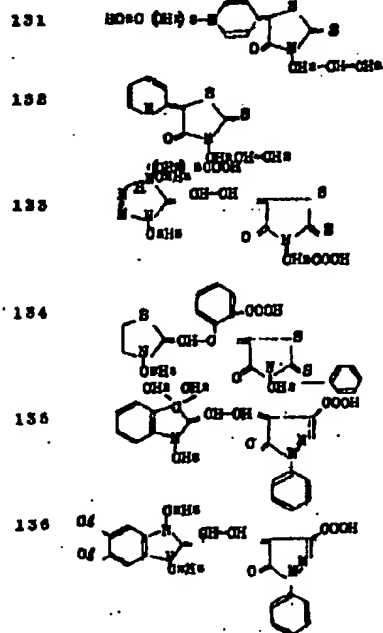
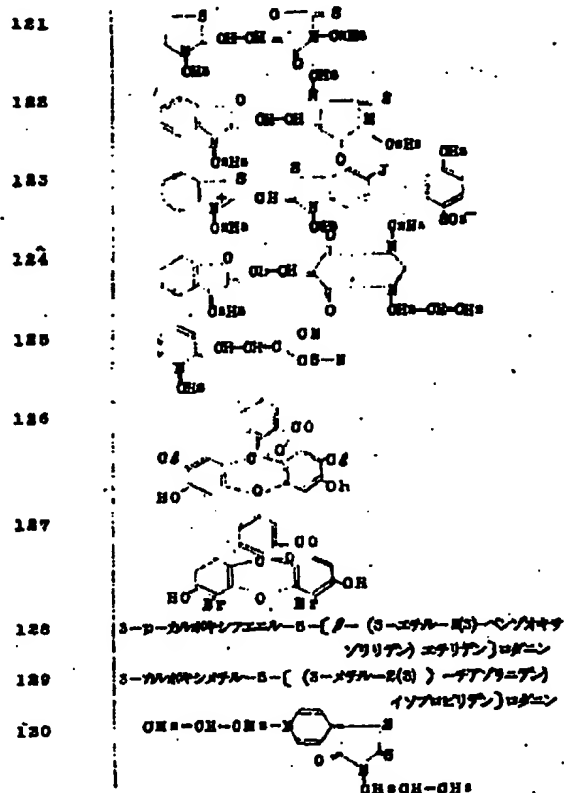


表 6-2

試料	化合物番号	添加量 (%)	最大還元速度	飽和度 カブリ度	(V) 電圧コントラスト
6-1	98	5	1.8	0.13	450
6-2	99	5	1.8	0.14	450
6-3	100	5	1.8	0.12	450
6-4	101	5	1.8	0.12	450
6-5	102	5	1.9	0.13	450
6-6	103	5	1.9	0.13	450
6-7	104	5	1.7	0.13	450
6-8	105	5	1.6	0.14	450
6-9	106	5	1.8	0.13	450
6-10	107	5	1.8	0.14	450
6-11	108	5	1.7	0.14	450
6-12	109	5	1.8	0.14	450
6-13	110	5	1.8	0.13	450
6-14	111	5	1.9	0.12	450

6-15	112	5	1.8	0.12	450
6-16	113	5	1.6	0.12	450
6-17	114	5	2.0	0.13	500
6-18	115	5	1.6	0.14	450
6-19	116	5	1.8	0.13	450
6-20	117	5	1.8	0.13	450
6-21	118	5	1.9	0.12	490
6-22	119	5	1.9	0.13	480
6-23	120	5	1.6	0.14	440
6-24	121	5	1.7	0.12	450
6-25	122	5	1.7	0.12	450
6-26	123	5	1.8	0.12	450
6-27	124	5	1.8	0.12	450
6-28	125	5	1.6	0.12	440
6-29	126	5	1.6	0.12	440
6-30	127	5	1.7	0.12	440

6-31	126	6	1.9	0.13	480
6-32	129	6	1.8	0.14	480
6-33	130	6	1.8	0.14	480
6-34	131	6	1.8	0.12	480
6-35	132	6	1.9	0.12	480
6-36	133	6	1.7	0.12	480
6-37	134	6	1.7	0.12	480
6-38	135	6	1.6	0.12	480
6-39	136	6	1.6	0.12	480

表 6-2 に示した試料 (6-1) から試料 (6-39) について実施例 2 と同様の操作工程により転写可能画像を転写紙上に得たところ、非常に鮮明でカブリ濃度の小さな転写像が得られた。そこで、試料 (6-1) から試料 (6-39) について、実施例 2 と同様に最大黒化濃度、静電コン

特開 152-90307 (28)

トラスト及び転写紙のカブリ濃度を測定したところ実施例 2 に劣らず表 6-2 に示すように良い結果が得られた。特に最大黒化濃度が大きいことが顕著であつた。

#### 実施例 7

有機絶縁層及び上軟層共に実施例 1 に従つて同様にアト紙作成し、静電印刷マスター用感光材料とした後、表 6-1 に示すポリマー溶液をそれぞれ上軟層上に第 3 層と 1.2 層所で乾燥後の膜厚が約 8 μ とせるように塗布し、静電印刷マスター形成用熱現像性感光材料 (試料 7-1 から 7-9) とした。

表 6-2

化合物番号	ポリマー溶液種類
137	ポリスチレン (10w%メチルエチルケトン溶液)
138	ポリセロース (10w%アセトン)

139	ポリ塩化ビニル (8w%テトラヒドロフラン)
140	エチルセロース (10w%メチルエチルケトン)
141	ポリビニルアルコール (10w%エチルアルコール)
142	ポリスチレン (10w%メチルエチルケトン) 100g にカオリン 5g を分散させた溶液
143	ポリビニルアルコール (10w%エチルアルコール) 100g にカオリン 10g を分散させた溶液
144	二酸化セロース (10w%アセトン) 100g に酸化ケイ素 10g を分散させた溶液
145	キシレン樹脂 (15w%テトラヒドロフラン) 100g に酸化ケイ素 10g を分散させた溶液

表 6-2

試料番号	化合物番号	最大黒化濃度	転写紙カブリ濃度	(V) 静電コントラスト
7-1	137	1.9	0.12	480
7-2	138	2.0	0.13	480
7-3	139	1.8	0.13	480

7-4	140	1.8	0.12	480
7-5	141	2.0	0.12	480
7-6	142	1.6	0.13	480
7-7	143	1.5	0.14	480
7-8	144	1.4	0.15	480
7-9	145	1.6	0.13	480

表 6-2 に示した試料 (7-1) から試料 (7-9) について実施例 2 と同様の操作工程により転写可能画像を転写紙上に得たところ、非常に鮮明でカブリ濃度の小さな転写像であつた。また、耐水性に非常に優れた結果が得られた。そこで、試料 (7-1) から試料 (7-9) について、実施例 2 と同様に最大黒化濃度、静電コントラスト及び転写紙のカブリ濃度を測定したところ実施例 2 に劣らず表 6-2 に示すように良い結果が得ら

フタリジン 25%

れた。

実施例 8

下記に示される有機無機層形成組成物 A 及び上  
 電層形成組成物 B を実施例 1 の手順に従って塗布  
 した。次に表 7 に示す導電性処理剤をアーク上  
 にコーティングロードにより所定の膜厚が約 20  
 となるように塗布し導電層を形成した。しかる後、  
 この導電層を有するアーク紙上に電層の裏面、  
 即ち未処理アーク側側に実施例 1 に従って組成物  
 A 及び組成物 B を塗布し、電層印刷マスター形成  
 用感光材料（試料 8-1 から 8-7）とした。

組成物 A : 90mol % ベーレン酸 25%

M 2 E 1 2 0 F, トルエン 1 2 0 F

ポリビニルアルコール (20wt%EtOH) 100%

酢酸水銀 120mg/25mlMeOH

CaBr<sub>2</sub> 200mg/25mlMeOH

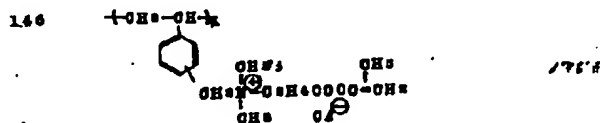
組成物 B : 2,6-メチレンビス- (6-tert-ブチル-4-クロロ-2-ピリジン) 10%

酢酸セルロース (10wt%アセトン) 10%

アセトン 30%

表 7-1

化合物番号 導電性処理剤名または構造式及び処方



上記化合物を重炭酸ナトリウムと水 10 重量部とを混合した溶液

アルコール 100 重量部とを混合した溶液

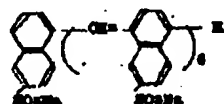
147 ポリブレン M-1010 (商品名: 巴川電機工業) の 10%

メタノール溶液

148 PO-803 (商品名: 昭和化学工業) の 50% メタ

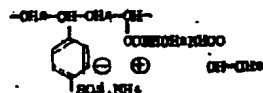
ノール溶液

149



上記化合物を重炭酸ナトリウムと水 10 重量部とを混合した溶液

150



上記スチレンスルホンアンモニウム塩とメチレンビスア

リルアミドとの共重合体 (メチレンビスアクリルアミド含有量

2.0mol%) 50 重量部、水 10 重量部、水 150 重量部

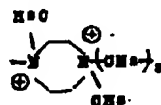
とを混合した溶液

151

ポリ (4-ビニルピリジン) 。メタノール溶液の 10wt% エチ

ルアルコール溶液

152



上記ポリカチオン-0.0 溶液 10wt% アル A74 F 溶液

表 7-2

試料番号	化合物番号	最大黒化濃度	転写感カブリ濃度	静電コント
8-1	146	1.5	0.11	450
8-2	147	1.6	0.12	450
8-3	148	1.7	0.11	450
8-4	149	1.7	0.14	420
8-5	150	1.6	0.13	430
8-6	151	1.6	0.13	430
8-7	152	1.8	0.12	450

表 7-2 に示した試料 (8-1) から試料 (8-7) について実施例 2 と同様の操作工程により転写可視画像を転写紙上に得たところ、非常に鮮明でカブリ濃度の小さな転写像であつた。そこで、試料 (8-1) から試料 (8-7) について、実施例 2 と同様に最大黒化濃度、静電コント

ラスト及び転写紙のカブリ濃度を測定したところ  
実施例 8 に劣らず多 7-2 に示すように良い結果  
が得られた。

#### 実施例 9

7-1 に示した導電性処理剤をそれぞれ、化合  
物番号 146 から 152 をアート紙上に実施例 8  
と同様に塗布し導電層を形成す。このアート紙上  
の導電層面上に実施例 8 と同様の組成物 A 及び B  
を実施例 1 に従って塗布し、静電印刷マスター形  
成用熱現像性感光材料とした。

前記静電印刷マスター形成用熱現像性感光材料  
について実施例 8 と同様の操作により転写可複写  
像を転写紙上に得たところ、非常に画像性がよく、  
耐刷性にも優れ実用に耐える感光材料であること  
がわかった。

この上塗層溶液を前記有機銀塩層上に噴所で乾  
燥後の膜厚が 4 μ とするようになし、静電印刷  
マスター形成用熱現像性感光材料とした。

前記感光材料に陽面を介して、タンダステン光  
源 (2500 ルックス) を用いて 15 秒の露光を  
行つた後、120℃ 2 秒間の加熱により映画のプ  
リント可複写を得、これを静電印刷用マスターと  
した。

次いで、実施例 1 と同様のコロナ帯電ートナー  
現像一転写の操作により、転写紙上に良好な転写  
可複写像を得ることができた。

本実施例の試料について、実施例 8 と同様に最  
大黒化濃度、静電コントラスト及び転写紙のカブ  
リ濃度を測定したところ表 8 に示す様に良好な結  
果が得られた。

#### 実施例 11

#### 実施例 10

ラウリン酸 10 g、トルエン 50 g、メチル  
エチルケトン 50 g をボールミリング法により 72  
時間以上混合分散した。しかる後、ポリビニルブ  
チラール (10wt% エチルアルコール溶液) 60 g  
を加え十分混合した。

こうして調製した有機銀塩のポリマー分散液に酢  
酸水銀 50 mg、CaBr<sub>2</sub> 60 mg、化合物 (10)  
0.5 g を更に加えて混合した。次にこのポリマー  
分散液をアート紙上にコーティングロードで乾燥  
後の膜厚が 8 μ とするようになし、有物  
像層を形成した。

次に別に、化合物 (45) 1.0 g 及び化合物  
(130) 5 mg 酢酸セルロース (10wt% アセト  
ン溶液) 10 g、アセトン 25 g を混合し、上  
塗層溶液とした。

下記に示す有機銀塩層形成組成物 A 及び上塗層  
形成組成物 B を実施例 10 の手順に従って調製し、  
更にアート紙上に塗布し静電印刷マスター形成用  
熱現像性感光材料とした。

一組成物 A : ステアリン酸 10 g

MEK 50 g、トルエン 50 g

ポリビニルブチラール (10wt% エチルアルコール溶液) 60 g

CaBr<sub>2</sub> 60 mg

化合物 (74) 50 mg

化合物 (1) 10 g

一組成物 B : 2,2'-メチレンビス-(6-tert-ブチル-p-クレゾール) 10 g

フタリジノン 0.3 g

酢酸セルロース (10wt% アセトン溶液) 10 g

アセトン 50 g

前記感光材料に陽面を介して、タンダステン光  
源 (2500 ルックス) を用いて 20 秒の露光を

行つた後、120℃5秒間の加熱により陰画のプリント可視像を得、これを静電印刷用マスターとした。

次いで、実施例1と同様のコロナ帯電ートナー現像一転写の操作により、転写紙上に良好な転写可視像を得ることができた。

本実施例の試料について、実施例2と同様に最大黒化率、静電コントラスト及び転写紙のカブリ率を測定したところ表8に示す様に良好な結果が得られた。

#### 実施例12

下記に示す有機無塩層形成組成物A及び上塗層形成組成物Bを実施例10の手順に従つて調製し、更にアート紙上に塗布し静電印刷マスター形成用熱現像性感光材料とした。

次いで、実施例1と同様のコロナ帯電ートナー現像一転写の操作により、転写紙上に良好な転写可視像を得ることができた。

本実施例の試料について、実施例2と同様に最大黒化率、静電コントラスト及び転写紙のカブリ率を測定したところ表8に示す様に良好な結果が得られた。

#### 実施例13

下記に示す有機無塩層形成組成物A及び上塗層形成組成物Bを実施例10の手順に従つて調製し、更にアート紙上に塗布し静電印刷マスター形成用熱現像性感光材料とした。

組成物A：90w%アセトン溶液 25g

MEK 120g, トルエン 180g

ポリビニルアルコール (10wt%エタノール溶液) 100g

QARs 200mg

組成物A：カプラン酸 10g

MEK 30g, トルエン 30g

ポリビニルアルコール (10wt%エタノール溶液) 60g

QARs 60mg

化合物 (94) 50mg

(6) 1g

酢酸水銀 50mg

組成物B：2,2'-メチレンビス (4-tert-ブチル-6-tert-ブチル) 10g

酢酸セルロース (10wt%アセトン溶液) 10g

アセトン 30g

化合物 (116) 2mg

前記感光材料に陽画を介して、タンダスチン光源 (2500ルックス) を用いて1.5秒の露光を行つた後、120℃5秒間の加熱により陰画のプリント可視像を得、これを静電印刷用マスターとした。

酢酸水銀 120mg

化合物 (14) 20g

組成物B：

化合物 (28) 15g

化合物 (126) 3mg

酢酸セルロース (10wt%アセトン溶液) 10g

アセトン 30g

前記感光材料に陽画を介して、タンダスチン光源 (2500ルックス) を用いて1.5秒の露光を行つた後、120℃5秒間の加熱により陰画のプリント可視像を得、これを静電印刷用マスターとした。

次いで、実施例1と同様のコロナ帯電ートナー現像一転写の操作により、転写紙上に良好な転写可視像を得ることができた。

本実施例の試料について、実施例2と同様に最

大黒化濃度、静電コントラスト及び転写紙のカブリ濃度を測定したところ表8に示す様に良好な結果が得られた。

#### 実施例14

下記に示す有機顔料用所成組成物A及び上層用所成組成物Bを実施例10の手順に従って調製し、更にアート紙上に転写し静電印刷マスター形成用感光性感光材料とした。

一組成物A: 90mol% ベンゼン 85g

MER120g, トルエン120g

ポリビニルブチラール (10wt% エタノール溶液) 100g

水 120g

BrBr 200g

化合物(89) 20g

化合物(90) 20g

化合物(91) 20g

大黒化濃度、静電コントラスト及び転写紙のカブリ濃度を測定したところ表8に示す様に非常に良好な結果が得られた。

#### 実施例15

90mol% ベンゼン 85g, トルエン120g, メチルエチルケトン120gをボールミリング法により72時間以上混合分散した。

しかるのち、ポリビニルブチラール (20wt% エタノール溶液) 100gを加え十分均一になるまで混合した。こうして調製した有機顔料のホリマー分散液に炭化カルシウム200g, フェルロ3g, イミダゾール2g, 酢酸水銀150gを加え混合する。次いで2,6-ジメチレンビス(6-ヒドロキシ-4-ピリジン) 6gを加え、更に本発明化合物(135)の5wt% アセトン溶液を30%添加し十分に混合した。次に、このポリ

化合物(4) 25g

一組成物B:

化合物(92) 15g

化合物(93) 0.5g

化合物(102) 5g

酢酸セルロース (10wt% アセトン溶液) 10g

アセトン 50g

前記感光材料に陽光を介して、タンダステン光線 (2500ルツタス) を用いて1.5秒の露光を行つた後、120℃で2秒間の加熱により陰側のプリント可視像を得、これを静電印刷用マスターとした。

次いで、実施例1と同様のコロナ帯電ローター画像転写の操作により、転写紙上に良好な転写可視像を得ることができた。

本実施例の試料について、実施例2と同様に最

大黒化濃度を化合物(147)により静電印刷用マスター分散液を化合物(147)により静電印刷用マスター分散液を実施例5の操作により形成させたアート紙のアート面にコーティングロッドを用いて乾燥後の膜厚が8μmとなるように塗布し、静電印刷マスター形成用感光性感光材料とした。

前記感光材料に陽光を介して、タンダステン光線 (2500ルツタス) を用いて1.5秒の露光を行つた後、120℃で2秒間の加熱により陰側のプリント可視像を得、これを静電印刷用マスターとした。

次いで、実施例1と同様のコロナ帯電ローター画像転写の操作により、転写紙上に良好な転写可視像を得ることができた。

本実施例の試料について、実施例2と同様に最大黒化濃度、静電コントラスト及び転写紙のカブリ濃度を測定したところ表8に示す様に非常に良



好な結果が得られた。

#### 実施例 10

70mol % ベンゼン溶液 25g、トルエン 180g、メチルエチルケトン 1.20g をボールミリング機により 72 時間以上混合分散した。しかるのち、ポリビニルブタール (10wt% エチルアルコール溶液) 100g を加えて十分混合した。こうして調製した有、無地のポリマー分散液に酢酸 100cc、化合物 (22) 3.0g を併に加えて混合した。次にこのポリマー分散液をアート紙上に実施例 10 の手順に従って塗布し、有、無地層を形成した。

次に、別に化合物 (44) 1g、化合物 (45) 0.5g、酢酸セルロース (10wt% アセトン溶液) 1.0g、アセトン 40g、化合物\*\* 8g を混合し、上塗り溶液とした。この上塗り溶液を前記有、無地層の上に実施例 10 の手順に従って塗布し、更に

好な結果が得られた。

表 8

実施例	最大感光量	転写率のプリ速度	露光コントラスト
10	1.0	0.15	250
11	1.2	0.15	250
12	1.0	0.15	250
13	1.4	0.14	450
14	1.6	0.13	450
15	1.8	0.13	450
16	2.0	0.12	400

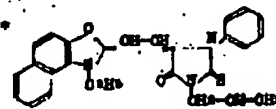
#### 4 図面の簡単な説明

第 1 図～第 4 図は本発明の熱現像性感光材料で形成したマスターを用いての静電印刷法の一様を示し、第 1 図は静電スタンプ、第 2 図は現像スタンプ、第 3 図は転写スタンプ及び第 4 図はクリーニングスタンプを示す。第 5 図は、第 1 図～第

特開昭52-90307(33)

この上塗り層の上に化合物 (141) を乾燥後の厚さが約 3μ となるように塗布し、静電印刷マスター形成用熱現像性感光材料とした。

化合物\*\*



前記感光材料に附随を介して、キングスタンヤム (2500 ルフタス) を用いて 18 秒の露光を行った後、180℃ 8 秒間の加熱により、図のプリント可視像を得、これを静電印刷用マスターとした。

次いで、実施例 1 と同様のコロナ静電トナー露光一転写の操作により、転写紙上に転写を転写可視像を得ることができた。

本発明の試料について、実施例 2 と同様に於大気化速度、静電コントラスト及び転写紙のカブリ速度を測定したところ表 8 に示す様に非常に良

4 図の色スタンプを繰返し実施するためのプロセス図を示す。第 5 図～第 8 図は静電印刷法のそれ以外の一例を示す。

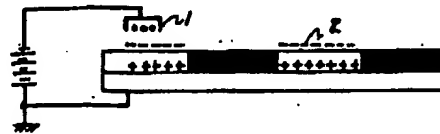
- |                     |                     |
|---------------------|---------------------|
| 1 ... コロナ電極         | 2 ... 介電質           |
| 3 ... 電荷の付与される部分    | 4 ... 電荷の付与されていない部分 |
| 5 ... 転写紙材          | 6 ... コロナ電極         |
| 7 ... トナー           | 8 ... トナー輸送路        |
| 9 ... 給紙ローラー        | 10 ... 転写ローラー       |
| 11 ... クリーニング手段     | 12 ... トナー          |
| 13 ... 支持体          | 14 ... コロナ電極        |
| 15 ... コロナ電極        | 16 ... 無電極          |
| 17 ... 非電極部         | 18 ... 無電極に對する支持体部  |
| 19 ... 非電極部に對する支持体部 | 20 ... 電極           |
| 21 ... 絶縁層          | 22 ... 非電極部に對する絶縁層部 |

23... 絶縁層に形成する絶縁層面

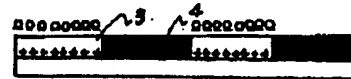
出願人 キヤノン株式会社

代理人 (0007) 弁理士 丸藤 健一

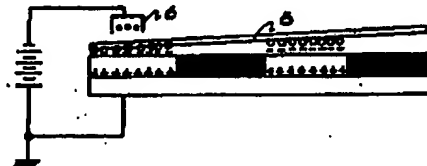
第1図



第2図



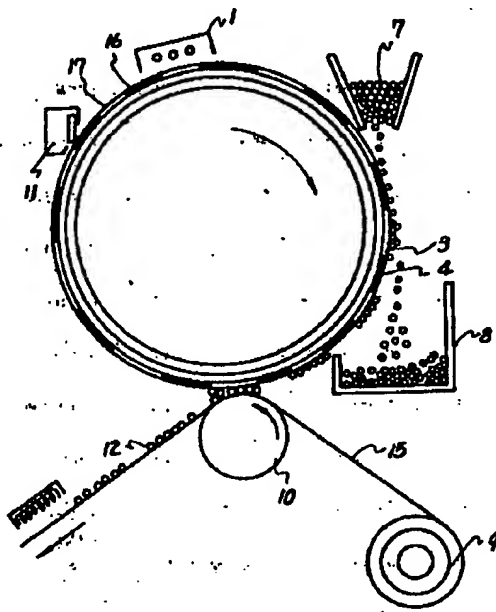
第3図



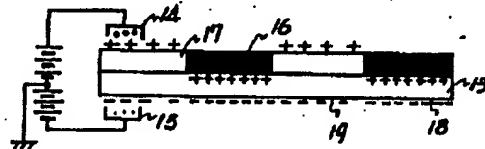
第4図



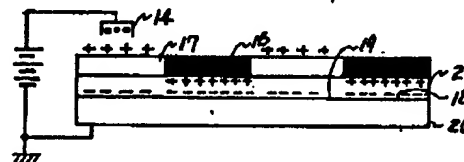
第5図



第6図



第7図



第8図

